

der an der Oberfläche von EPC-Vesikeln ( $74 \text{ \AA}^{2[7]}$ ) sehr nahe; kristallines LPPC weist einen analogen helicalen Knick auf, der lediglich ein C-Atom näher am Kettenende liegt<sup>[6]</sup>.

Auch die für LPPC-Kristalle charakteristische *Doppelschichtstruktur* vom Typ „M//“<sup>[6]</sup> findet sich in den Kristallen von **1** · NaSCN wieder, wobei Kopf- und Schwanzgruppen des Liganden jeweils zusammengelagert sind (Fig. 2). Interlamellare Kontakte über die „anionischen“ Seiten der Kronenetherringe hinweg (Außenfläche der Doppelschicht) bestehen nicht. Im Kristall von **1** · NaSCN hat die Doppelschicht einen Durchmesser von 2270 pm, in LPPC-Kristallen ist sie mit 2350 pm<sup>[6]</sup> nur geringfügig dicker.

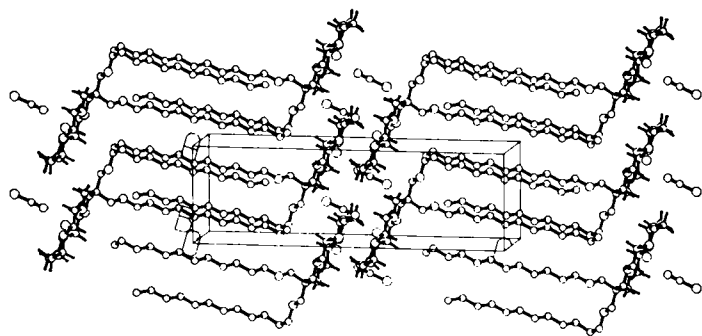


Fig. 2. Kristallpackung des Komplexes **1** · NaSCN mit Festlegung der Elementarzelle (H-Atome der Alkylseitenketten sind wie auch in Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet).

Diese Ergebnisse lassen derartige Tensidkronenether und ihre Komplexe als Modellverbindungen für biogene Lipidmoleküle geeignet erscheinen; dies ist insofern wichtig, als Feinstrukturen von natürlichen Membranbildnern bisher nur in wenigen Fällen und mit eingeschränkter Genauigkeit bestimmt werden konnten. Es liegt nahe, den freien Liganden **1** als ionenselektiven Membrancarrier zu verwenden.

Eingegangen am 13. April 1982 [Z 9]

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1373–1384

CAS-Registry-Nummern:  
**1**: 79992-69-1 / **1** · NaSCN: 82445-02-1.

- [1] a) J. Le Moigne, J. Simon, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 170; b) N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem.* **92** (1980) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 675; D. Markovitsi, J. Simon, E. Kraeminger, *Nouv. J. Chim.* **5** (1980) 141; M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 376.  
[2] E. Weber, *J. Org. Chem.*, im Druck; *Chem. Ber.*, im Druck.  
[4] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1972, 341.  
[6] H. Hauser, I. Pascher, R. H. Pearson, S. Sundell, *Biochim. Biophys. Acta* **650** (1981) 21.  
[7] C. Huang, J. T. Mason, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **75** (1978) 308.

## ***o*- und *m*-Phenylbis(dichlorphosphan) – vielseitig verwendbare Synthesebausteine**

Von Kurt Drewelies und Hans Peter Latscha\*

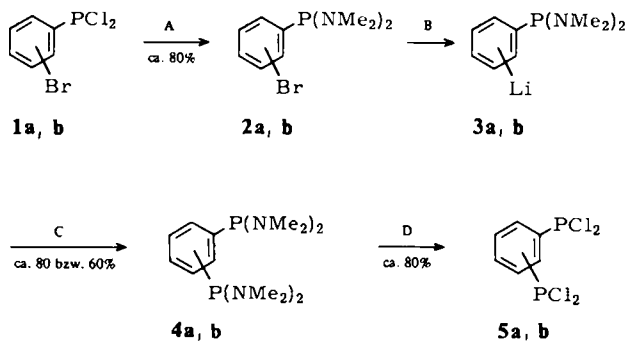
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Von den möglichen Phenylbis(dihalogenphosphanen) sind bisher nur *p*-Phenylverbindungen beschrieben worden<sup>[1]</sup>.

Wir konnten nun *o*- und *m*-Phenylbis(dichlorphosphan) **5a** bzw. **5b** herstellen und rein isolieren.

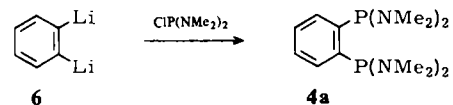
[\*] Prof. Dr. H. P. Latscha, K. Drewelies  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Die Synthesen (Schema 1) über die ebenfalls neuen Zwischenprodukte **2**, **3** und **4** verlaufen in allen Schritten mit guten Ausbeuten.



Schema 1. **a**: *ortho*, **b**: *meta*. A: Et<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>NH bis zur Sättigung; B: Et<sub>2</sub>O, BuLi in *n*-Hexan; C: Et<sub>2</sub>O, CIP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O (Isolierung von **3** nicht notwendig); D: Et<sub>2</sub>O, HCl-Gas. Alle Operationen unter rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit (Schutzgas Argon).

**4a** entsteht auch als Hauptprodukt der Reaktion von *o*-Dilithiobenzol **6** mit Chlorbis(dimethylamino)phosphan in etherischer Lösung:



Die farblosen Substanzen **5a** und **5b** sind bei Raumtemperatur flüssig und äußerst hydrolyseempfindlich. **5a**: K<sub>p</sub>=97–99 °C/10<sup>–3</sup> Torr; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=144.2 (t), 133.5 (s), 130.6 (t); *m/z* 278 (M<sup>+</sup>). **5b**: K<sub>p</sub>=89–91 °C/10<sup>–3</sup> Torr; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=141.7 (dd), 134.2 (d), 131.7 (t), 129.8 (t); *m/z* 278 (M<sup>+</sup>).

Eingegangen am 8. September 1981,  
ergänzt am 18. Juni 1982 [Z 148]

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1416–1423

- [1] A. B. Burg, R. I. Wagner, *US-Pat.* 2934564 (1960); *Chem. Abstr.* **54** (1960) 18437; E. M. Evleth, L. D. Freeman, R. I. Wagner, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2192; R. A. Baldwin, C. O. Wilson, R. I. Wagner, *ibid.* **32** (1967) 2172; T. V. Kovaleva, I. T. Rozhdestvenskaya, N. G. Feshchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47** (1977) 294.

## **Cyclopentadien-Komplexe als Synthesebausteine: Ring- und regiospezifische nucleophile Addition an Cobaltocenium-Salze – Synthese substituierter Cyclopentadiene und Cyclopentenone\*\***

Von Jeffrey P. Tane und K. Peter C. Vollhardt\*

Die Vielzahl cyclopentanoider Naturstoffe<sup>[1]</sup> stimulierte die Suche nach neuen Methoden zur Herstellung von Fünfringverbindungen<sup>[2]</sup>; nur wenige dieser Methoden basieren auf Übergangsmetall-vermittelten oder -kontrollierten CC-Verknüpfungen<sup>[1–5]</sup>. Berichteten wir früh-

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. J. P. Tane  
Department of Chemistry of California, Berkeley  
Materials and Molecular Research Division  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, California 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das National Institute of Health (GM 22479) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–83).

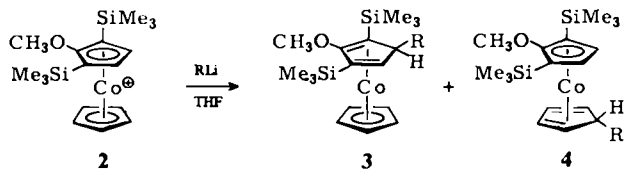


Tabelle 2. Nucleophile Addition von  $\text{RLi}$  an **2**.

R	3 : 4	Ausb. [%]
a $t\text{-Bu}$	0 : 100	84
b $\text{CH}_3$	29 : 71	98
c $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{---CH=CH (trans)}$	55 : 45	85
d $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{---CH=CH (cis)}$	19 : 81	80
e $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{---C}\equiv\text{C}$	73 : 27	95
f $\text{Me}_3\text{Si---C}\equiv\text{C}$	80 : 20	83
g $\text{CH}_3\text{O---C}\equiv\text{C}$	74 : 26	92
h $t\text{-BuO---C}\equiv\text{C}$	69 : 31	94
i $\text{C}_6\text{H}_5\text{S---C}\equiv\text{C}$	75 : 25	89
j $\text{Cl---C}\equiv\text{C}$	74 : 26	79
k H	75 : 25	100

her über die photochemische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Alkinen und Carbonmonoxid zu Cyclopentadienoncobalt-Komplexen<sup>[6]</sup>, so beschreiben wir jetzt, wie man das Metallatom in solchen Komplexen als stabilisierende und dirigierende „Gruppe“ nutzen kann<sup>[7]</sup>.

Das neutrale  $\eta^4$ -2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon( $\eta^5$ -cyclopentadien)cobalt läßt sich mit Dimethylsulfat zum Cobaltocenium-Salz **2** umsetzen; dieses reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit Organolithium-Verbindungen zu einem Gemisch der Addukte **3** und **4** (Tabelle 2). Elektronische Faktoren begünstigen den Angriff der Nucleophile am substituierten Fünfring; einzig sterisch anspruchsvolle Reste  $R$  addieren sich bevorzugt an den unsubstituierten Liganden. Die Reaktion verläuft als echte nucleophile Substitution, wofür insbesondere die Erhaltung der Konfiguration bei der Synthese von **3c/4c** und **3d/4d** spricht. Das weniger substituierte Cobaltocenium-Salz **5** addiert Organolithium-Verbindungen zu den Neutralkomplexen **6–9** (Tabelle 3). Auch hier zeigt sich, daß der Verlauf der Addition von sterischen Faktoren, der Ladungsverteilung und Orbitalverhältnissen gesteuert wird; dies wird durch „Extended-Hückel-Rechnungen“ bestätigt.

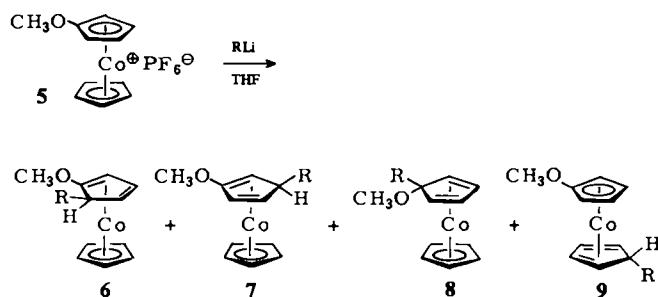
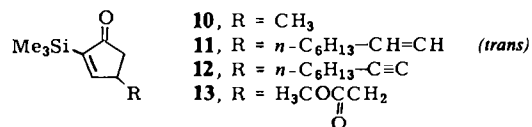


Tabelle 3. Nucleophile Addition von  $\text{RLi}$  an **5**.

R	6 : 7 : 8 : 9	Ausb. [%]
a $t\text{-Bu}$	59 : 4 : 0 : 37	75
b $\text{CH}_3$	64 : 20 : 0 : 16	82
c $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{---CH=CH (trans)}$	66 : 21 : 0 : 13	89
d $\text{Me}_3\text{Si---C}\equiv\text{C}$	68 : 14 : 10 : 8	77

Die Eignung dieser Reaktion als Synthesemethode für Fünfringverbindungen zeigt sich daran, daß 3 oxidativ entmetalliert werden kann. Durch Oxidation und Hydrolyse –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Oxalsäure – lassen sich die möglicherweise als Zwischenstufen für Syn-

thesen nützlichen 4-substituierten 2-Trimethylsilyl-2-cyclopentenone **10–13** herstellen.



Eingegangen am 14. April 1982 [Z 10]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1360–1372

[1] Siehe zit. Lit. in B. M. Trost, T. A. Runge, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7559.

[2] R. A. Ellison, *Synthesis* 1973, 397.

[5] A. Bou, M. A. Pericás, F. Serratos, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 361; N. E. Shore, M. C. Croutace, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5436; R. F. Newton, P. L. Pauson, R. G. Taylor, *J. Chem. Res. (S)* 1980, 277; (*M*) 1980, 3501; A. J. Pearson, M. Chandler, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3933; T. Hudlicky, F. J. Koszyk, T. M. Kutchan, J. P. Sheth, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5020; R. C. Larock, K. Oertle, G. F. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 190; B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* 101 (1979) 6429; Y. Ito, H. Aoyama, T. Hirao, A. Mochizuki, T. Saegusa, *ibid.* 101 (1979) 494; R. Grigg, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 669; J. L. Roustan, J. Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim, P. Cadiot, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 61; H. Schmid, P. Naab, K. Hayakawa, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1427; Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1799; W. Best, B. Fell, G. Schmitt, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2914; E. Weissberger, P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 209.

[6] E. R. F. Gesing, J. P. Tanc, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1023.

[7] J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Libr.* 7 (1979) 461.

## Funktionalisierung proanomerer Zentren durch Photobromierung: ein neuer Zugang zu Oxo- und Acyloxyimino-glycosylbromiden\*\*

Von Frieder W. Lichtenthaler\* und Pan Jarglis

Professor Herrmann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vielfalt von Reaktionen am anomeren Zentrum von Zuckern bilden das Rückgrat der Kohlenhydratchemie<sup>[2]</sup>. Reaktionen von Monosacchariden an proanomerer Zentren, d. h. an solchen, die durch Einführung einer funktionellen Gruppe an C-4 in furanoiden oder C-5 in pyranoiden Systemen anomer werden, sind selten: Bildung einer Doppelbindung an der proanomerer Position und anschließende Addition<sup>[3]</sup> oder radikalische Bromierung<sup>[4]</sup> sind zwar möglich, liefern aber meist nur mäßige Ausbeuten.

Placiert man dagegen eine Oxo- oder Acyloxyimino-Funktion, d. h. eine Elektronenacceptorgruppe, vicinal zum proanomerer Zentrum, wird dessen C—H-Bindung „push-pull“ – oder capto-dativ<sup>[7]</sup> – substituiert und damit radicophil; folglich verlaufen radikalische Reaktionen leichter und mit höherer Regio- und Stereoselektivität, was die einfache, präparativ ergiebige Photobromierung der Verbindungen **1–6** zeigt (Schema 1).

Mit **1** und **2** ist die Reaktion stereospezifisch; die einzigen Produkte sind die Glycosylbromide **7** bzw. **8**, ideale Edukte für die Synthese  $\alpha$ - und  $\beta$ -verknüpfter Disaccharide; auch Enolone lassen sich daraus leicht gewinnen, da die Alkoholyse unter schwach basischen Bedingungen  $\beta$ -

[\*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dr. P. Jarglis  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Zuckerenolone, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: P. Jarglis, F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 141; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 175.